

SOLUBILIDAD TERMINAL DEL HIDRÓGENO EN ZIRCALOY-4

Vizcaíno, P.¹, Banchik, A. D.²

^{1,2}Laboratorio de Materiales FAE, Centro Atómico Ezeiza.

Contacto: vizcaino@cnea.gov.ar

RESUMEN

La temperatura de solubilidad terminal del hidrógeno en el circonio y sus aleaciones es un parámetro de importancia, ya que la precipitación de hidruros fragiliza a estos materiales haciéndolos susceptibles al fenómeno conocido como fisuración retardada por hidrógeno.

El presente trabajo es continuación del presentado en la XXV reunión de la AATN¹. En este marco se ha realizado un estudio tendiente a determinar estas curvas en Zircaloy-4 recristalizado, utilizando la técnica de calorimetría diferencial de barrido. Se construyeron curvas de solubilidad terminal para Zircaloy-4 en un rango de concentraciones que va de 40 a 640 ppm en peso de hidrógeno y se realizaron comparaciones con los resultados obtenidos por otros autores.

INTRODUCCIÓN

El conocimiento preciso de las curvas de solubilidad del hidrógeno en las aleaciones de circonio es un tema de continuo interés en las aplicaciones de la tecnología del circonio a la industria nuclear pues cuando el hidrógeno precipita como hidruro de circonio se fragiliza la matriz^{3,10}. Este fenómeno se presenta en todos los elementos del núcleo del reactor sometidos a tensiones externas. Durante la fabricación de dichos elementos no se elimina completamente el hidrógeno, permaneciendo de 10 a 20 ppm en la matriz. Por otra parte dicho valor de concentración se incrementa durante la operación del reactor debido a que la reacción de corrosión del circonio con agua libera hidrógeno, parte del cual se incorpora al metal. En el caso de vainas de elementos combustibles se diseña la secuencia de laminación para favorecer la precipitación de hidruros circunferenciales, pues para este tipo de orientación y hasta ciertas concentraciones de hidrógeno, los hidruros no degradan las propiedades de la matriz.

Otra consecuencia de importancia es la hidruración secundaria de la superficie interna de la vaina de elementos combustibles en operación luego de que pequeños defectos primarios perforan la pared de la misma y penetra agua liberándose hidrógeno por su disociación a alta temperatura. Esto ha motivado recientemente el desarrollo de códigos que simulan estos procesos y estudios experimentales².

En componentes estructurales presurizados se producen otros fenómenos, tales como hidruración localizada generada por gradientes térmicos a través de las paredes del componente. Esto se observó en tubos de presión en contacto con tubos de calandria⁴.

Los problemas descriptos en vainas y componentes estructurales renovaron el interés en el estudio del sistema Zr-H tanto en sus fases estables como metaestables y en

la solubilidad del hidrógeno en la matriz y por estas razones se está determinado, entre otros estudios, el efecto de la radiación en la solubilidad del hidrógeno⁵.

En las últimas cuatro décadas se utilizaron varias técnicas para determinar el límite de solubilidad del hidrogeno estos materiales dilatometría^{7,8}, caída de presión y más recientemente difracción de neutrones, fricción interna y calorimetría^{8,11}.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica de uso reciente. Para los estudios de materiales irradiados tiene la ventaja de requerir masas pequeñas y en consecuencia baja tasa de dosis absorbida para el operador. Por otra parte es no destructiva, lo que permite repetir una experiencia varias veces y facilita la gestión de residuos.

El presente trabajo es la primera etapa de un estudio dirigido a la evaluación de los efectos de la radiación en el sistema circonio hidrógeno. En este contexto el presente trabajo evalúa la reproducibilidad de la técnica y la influencia de la velocidad de calentamiento-enfriamiento en los resultados.

Se emplearon muestras de Zircaloy-4 (Zry-4) no irradiado, con distintas concentraciones de hidrógeno. Con los datos obtenidos se construyeron las curvas de solubilidad terminal que fueron comparadas con resultados de otros autores.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

1. Calorimetría

El equipo utilizado para la determinación de la temperatura de solubilidad terminal (TSS) es un calorímetro diferencial de barrido, modelo DSC-50¹. El instrumento cuenta con dos crisoles en los que se colocan la muestra con hidrógeno y una muestra de referencia del mismo material y con la misma historia termomecánica, que no contiene hidrógeno. El instrumento mide la diferencia en temperaturas (ΔT) que se produce entre la referencia (T_R) y la muestra con hidrógeno (T_S) debida a que parte del calor entregado a la muestra con hidrógeno durante el calentamiento es utilizado para disolver hidruros. De manera análoga el instrumento mide el ΔT que se produce durante el enfriamiento debido a la precipitación de hidruros en la muestra con hidrógeno.

Esta curva presenta un mínimo al alcanzarse la disolución total (calentamiento) y un máximo al iniciarse la precipitación (enfriamiento), que permite medir TSS. Las temperaturas de solubilidad terminal en la disolución (TSSD) y en la precipitación (TSSP) no son iguales debido a un fenómeno de histéresis.

La figura 1 representa una curva de ΔT versus tiempo para una muestra de 129 ppm de hidrógeno, en la etapa de calentamiento. Algunos autores consideran la temperatura correspondiente al mínimo de esta curva como TSSD¹¹, es decir, la temperatura a la cual todos los hidruros se han disuelto y el hidrógeno se halla en solución sólida.

Sin embargo en la literatura no existe un criterio unificado acerca de cómo identificar la temperatura de disolución. Algunos autores consideran la intersección entre la recta tangente a parte de la curva subsiguiente al mínimo y la línea de base como la temperatura de disolución. Este punto representa la *finalización* del fenómeno

¹ Shimadzu Corporation.

al recuperarse la pendiente de la línea de base, como se muestra en el esquema de la figura 2.

Otros autores consideran una temperatura intermedia, que corresponde a un punto de inflexión en la curva de ΔT vs tiempo, entre el mínimo y el punto de *finalización*. Esta temperatura se obtiene derivando ΔT respecto del tiempo, cuya derivada tendrá un máximo en el punto de inflexión. Su valor es aproximadamente un promedio entre la temperatura del mínimo y la de *finalización* (ver figura 2).

No teniendo suficientes argumentos para optar por una temperatura de entre las tres posibilidades, hemos elegido considerar aquella que presenta menor error experimental como la temperatura de disolución (precipitación), que es la temperatura del mínimo (máximo). Se ha registrado también la temperatura de finalización en la etapa de disolución en la mayor parte de las mediciones realizadas. Respecto de la temperatura del punto de inflexión, limitaciones experimentales nos impiden obtener una derivada de ΔT .

El calorímetro permite realizar un calentamiento controlado de las muestras, incrementando linealmente la temperatura a velocidades de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y su mínima apreciación en temperaturas es de 0.1°C . Debido a que la fuente fría es agua de red, se observa un apartamiento de la linealidad durante el enfriamiento para pendientes menores a $-15^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

2. Materiales

Se utilizó Zry-4 de grado nuclear. La microestructura del material es de recristalización completa, con un grano equiaxidado de aproximadamente 8 a 10μ de diámetro.

La composición química se presenta en la tabla I.

El contenido de oxígeno de las muestras es de 1390 ppm y se midió en un equipo LECO TC-36.

La masa de las muestras utilizadas en las mediciones es del orden de los 150 mg.

3. Hidruración

La hidrogenación se realizó en atmósfera gaseosa a 400°C durante períodos de 1 a 3 hs, dependiendo de la cantidad de hidrógeno que se deseara ingresar al material. Previamente se eliminó el oxígeno de la cámara realizando cuatro ciclos de evacuación de gases con bomba de vacío seguidos de purgas con nitrógeno de alta pureza. La presión de hidrógeno para estos tratamientos fue de 40 psi.

Las muestras, previo a la hidrogenación, fueron decapadas químicamente en una solución de agua destilada (50%), ácido nítrico (45%) y ácido fluorhídrico (5%) para eliminar la capa de óxido, que es una barrera para el ingreso de hidrógeno. Para evitar su formación durante el tratamiento de hidrogenación, se realizó un sputtering seguido de un paladiado sobre las muestras.

El rango de concentraciones logrado con estos tratamientos fue de 40 a 640 ppm. La muestra de referencia contenía el hidrógeno que proviene de la fabricación del material, del orden de 15 ppm.

Las mediciones del contenido de hidrógeno se realizaron con un equipo cromatográfico LECO RH-1 con las muestras analizadas en el calorímetro. El error en la determinación del contenido de hidrógeno es de 2 ppm.

4. Procedimiento experimental

El procedimiento seguido para la preparación de las muestras es el siguiente:

1. Decapado químico con la solución indicada en 2.3§.
2. Eliminación de bordes y aristas filosas mediante disolución química.
3. Lavado con alcohol y pesado de las muestras.

La diferencia de masas entre las muestras de referencia y la que contiene hidrógeno no superó 1 mg.

Se realizaron varias corridas sucesivas con las mismas muestras (6 a 7 repeticiones).

Las experiencias se realizaron bajo un flujo de nitrógeno de alta pureza de 50 ml/min.

La velocidad de calentamiento y enfriamiento fue de ± 5 °C/min

La temperatura máxima (T_{\max}) a la que se llevó las muestras fue de 570°C.

Permanecieron a T_{\max} durante cinco minutos y luego comenzó el enfriamiento.

En los casos en que el fondo del mínimo se presentó plano, se tomó como TSSD el punto intermedio. El intervalo de errores que surge de las mediciones realizadas es de 3 a 8°C, dependiendo de la forma del pozo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El desarrollo experimental demuestra que la agudeza del mínimo depende de la concentración de hidrógeno, de manera que, se observan en general diferencias importantes entre las temperaturas del mínimo y de finalización.

En el caso de TSSP, el máximo en general se presentó muy agudo y no hubo ninguna dificultad para identificar esta temperatura.

El ajuste de los datos experimentales permitió obtener una curva exponencial para TSSD.

Su expresión es:

$$C_{\text{TSSD}}(T) = 184425 e^{-4472/T} \text{ ppm, Ec.1}$$

En la figura 3 se observan estas curvas correspondientes a muestras de material laminado y recristalizado. Se ha realizado también una comparación con resultados obtenidos recientemente por McMinn et.al⁵, y con los de J.J.Kearns, muy anteriores, pero que son una referencia clásica aún en la actualidad⁶.

La comparación se realizó para TSSD, ya que según algunos autores, los valores de TSSP se ven afectados por la T_{\max} a la que se llegó en la experiencia^{5,9}.

La curva tomada del trabajo de McMinn corresponde, al igual que la del presente trabajo, a mediciones en Zircaloy-2 y 4 no irradiado con varias microestructuras distintas. Se observa una diferencia entre sus datos y los del presente trabajo de aproximadamente 15°C en promedio. Creemos que esta diferencia se debe a que se han utilizado criterios distintos para identificar TSSD. Mientras que en el presente trabajo se ha considerado como TSSD a la temperatura del mínimo, el autor considera la temperatura del punto de inflexión. Si se tiene en cuenta esto, las diferencias se reducen a 5 o 6°C, variación fácilmente explicable por la variedad de

materiales utilizados por McMinn y por nuestro error experimental. Haciendo esta consideración la coincidencia es significativa.

En el trabajo de Kearns, la curva corresponde a Zircaloy 2 y 4 con microestructura de fundición y el rango de concentraciones de hidrógeno es algo más extenso que el del presente trabajo. En este caso la coincidencia razonable llega hasta concentraciones alrededor de 200 ppm aproximadamente, luego de lo cual las curvas se separan sensiblemente.

Las curvas de solubilidad obtenidas muestran un buen acuerdo con los valores obtenidos por otros autores^{5,6} hasta concentraciones de 200 ppm de hidrógeno. No se han realizado comparaciones similares entre curvas de precipitación en razón de que estos valores dependen de la temperatura máxima alcanzada en la experiencia.

REFERENCIAS

1. P. Vizcaíno, A. D. Banchik. Evaluación de la técnica de calorimetría diferencial de barrido en la determinación de la solubilidad terminal del hidrógeno en Zircaloy-4. *Revista Materia*. [http:// www.materia.coppe.ufjf.br](http://www.materia.coppe.ufjf.br). Agosto de 1999.
2. DEFECT Users Manual, prepared by *Anatech Consulting Engineers*, ANA-95-0108, EPRI WO-3564-03, 1995.
3. Yeon. Soo Kim, Wei-E Wang, D. R. Olander, Suresh K. Yagnik. "High-pressure hydriding of Zircaloy". *Journal of Nuclear Materials*, 240, pp. 27-31, 1996.
4. M. Leger, G.D Moan, A.C. Wallace, N.J. Watson. "Growth, fracture and nondestructive evaluation of hydride blisters in Zr-2.5Nb pressure tubes". *Eighth International Symposium of Zirconium in the Nuclear Industry*, San Diego, California, 1988. ASTM STP 1023, pp. 50-65, 1989.
5. A. McMinn, E. Darby, J.S: Schofield. "The terminal solid solubility of hydrogen in zirconium alloys". *Twelfth International Symposium in The Nuclear Industry*, Toronto, Canada, junio de 1998.
6. J.J. Kearns. "Terminal solubility and partitioning of hydrogen in the alpha phase of zirconium, zircaloy-2 and zircaloy-4". *Journal of nuclear materials*, 22, pp. 292-303, 1967.
7. W. H. Erickson, D. Hardie. "The influence of alloying elements on the terminal solubility of hydrogen in α - zirconium". *Journal of Nuclear Materials*, 13, pp. 254, 1964.
8. G. F. Slattery. *Journal of the Institute of Metals*, 95, pp. 43, 1967.
9. R.W.L. Fong, S. Spooner. "Investigation of zirconium hidrides and hydrogen solubility limit in Zr-2.5Nb alloy by small angle neutron scattering". *Scripta metallurgica et materialia*. Vol. 30, pp. 649-654, 1994.
10. Z.L. Pan, I.G. Ritchie, M.P. Puls. "The terminal solubility of hidrogen and deuterium in Zr-2.5Nb alloys". *Journal of nuclear materials*, 228, pp. 227-237, 1996.
11. D. Khatamian V.C. Ling, "Hydrogen solubility limits in α - and β -zirconium". *Journal of alloys and compounds*. 253-254 pp. 162-166 , 1997.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco de manera muy especial a la Dra. María Elisa González del Grupo de Polímeros de Aplicaciones Tecnológicas y Agropecuarias del CAE y al Ing. Guillermo Romero por haberme facilitado el uso del calorímetro y asistido en mis tareas experimentales.

Agradezco asimismo a mis compañeros de trabajo por las mediciones de hidrógeno realizadas y al Dr. José P. Abriata por la orientación que nos brinda en nuestro trabajo.

FIGURAS Y TABLAS

Tabla I

Composición del material utilizado

C ppm	Fe ppm	Cr ppm	Sn %	Hf ppm	Al ppm
311	2013	1077	1.49	99	39
Mo ppm	Nb ppm	Ni ppm	Pb ppm	Si ppm	Ta ppm
8	37	49	34	56	270
Co ppm	Cu ppm	Mn ppm	Ti ppm	V ppm	W ppm
18	30	36	3	27	25

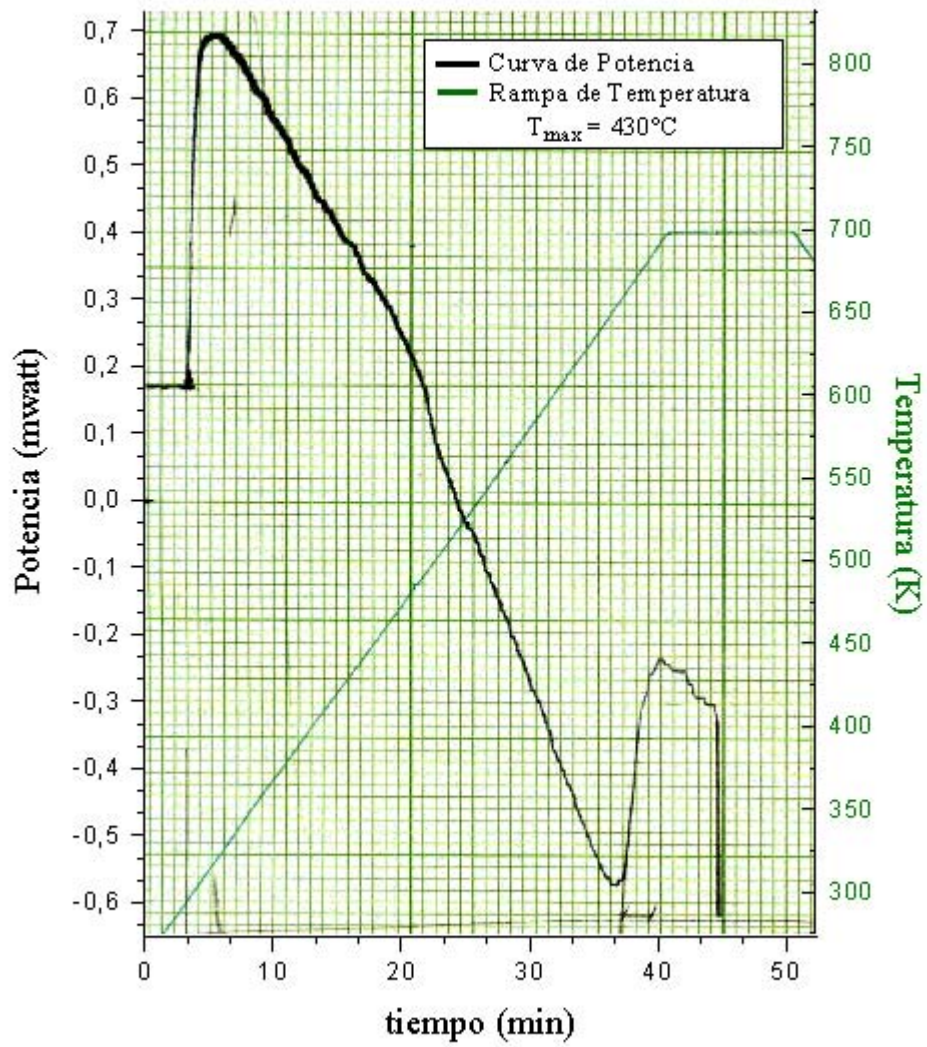


Figura 1. Curva de potencia vs tiempo, en la etapa de calentamiento.
En este caso $T_{\max} = 430^{\circ}\text{C}$.

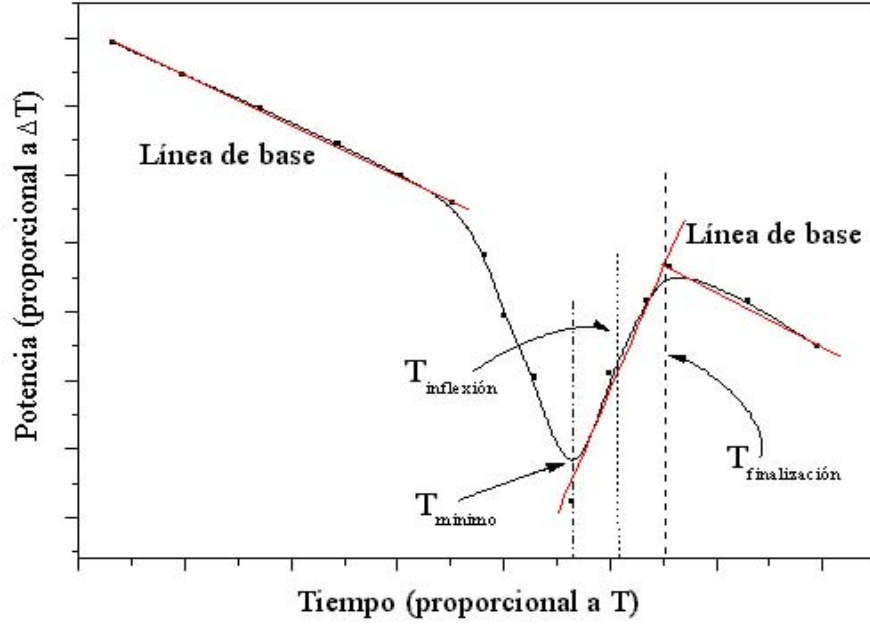


Figura2. Esquema de la curva de disolución y los tres valores de Temperatura que se asocian a TSSD.

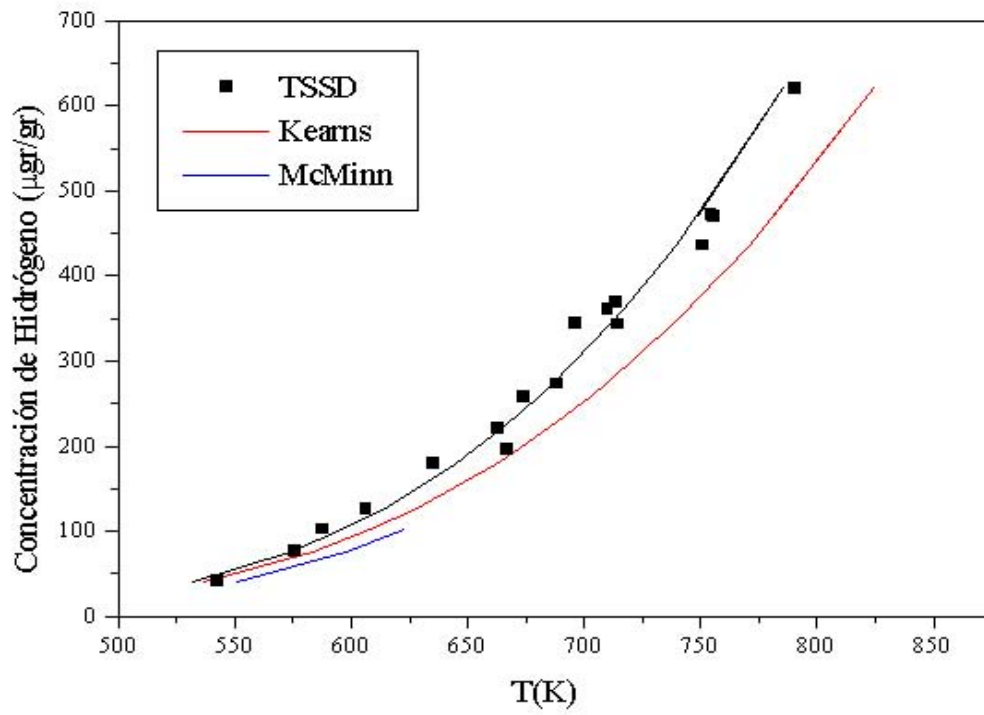


Figura 3. Curva de concentración vs tiempo. Comparación de los resultados de el presente trabajo con los de otros autores.